

## Inhaltsverzeichnis

|          |   |          |
|----------|---|----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung: Peptidchemie.....</b>  | <b>1</b> |
| 1.1      | Natürliche Polymere.....  | 1        |
| 1.1.1    | Peptidbindung .....   | 2        |
| 1.2      | Proteine .....  | 6        |
| 1.2.1    | Collagen .....  | 6        |
| 1.2.2    | Die Stabilität der Collagentriplehelix.....   | 9        |
| 1.3      | CD-Spektroskopie .....  | 11       |
| 1.3.1    | CD-Spektroskopie von Collagenpeptiden.....  | 14       |
| 1.3.2    | Untersuchungsmodelle für Collagenpeptide.....   | 16       |
| 1.4      | NMR-Spektroskopie.....  | 21       |
| 2        | Motivation .....  | 24       |
| 3        | Synthese und Strukturaufklärung.....  | 26       |
| 3.1      | Native Collagenpeptide .....  | 26       |
| 3.1.1    | Synthese des Fmoc-PU(OtBu)G-OH und des Fmoc-GPU(OtBu)-OH .....  | 27       |
| 3.1.1.1  | NMR-Untersuchungen der Tripeptidbausteine.....  | 30       |
| 3.1.2    | Strukturanalyse der nativen Collagenpeptide .....   | 39       |
| 3.2      | Host-Guest-Collagenpeptide mit dem Glc=Tap-Dipeptid.....  | 54       |
| 3.2.1    | Einführung des Glc=Tap-Bausteins an die Festphase .....   | 58       |
| 3.2.1.1  | Synthese der Fmoc-geschützten Glc=Tap-Bausteine .....   | 58       |
| 3.2.1.2  | Strukturanalyse der Fmoc-geschützten Glc=Tap-Bausteine .....  | 59       |
| 3.2.1.3  | Synthese und Strukturanalyse der (Gly-Glc=Tap) <sub>n</sub> -Collagenpeptide.....   | 62       |
| 3.2.2    | Synthese und Strukturanalyse der Host-Guest-Collagenpeptide mit dem Glc=Tap-Dipeptid .....  | 68       |
| 3.3      | Host-Guest-Collagenpeptide mit $\beta$ -turn-Mimetika .....   | 104      |
| 3.4      | Vergleich CD-Spektroskopie und NMR-Spektroskopie.....   | 109      |
| 3.5      | CD-Messungen in einem Ethylenglykol/Wasser-Gemisch .....  | 113      |
| 3.6      | Synthese der [ $\Delta$ Tyr <sup>2</sup> , Glc <sup>3</sup> =Tap <sup>4</sup> , D-Ala <sup>10</sup> , Pli <sup>17</sup> =Cat <sup>18</sup> ]-Foldonvariante ..... | 116      |
| 4        | Zusammenfassung und Ausblick .....  | 121      |
| 5        | Einleitung: Bioabbaubare Polymere .....   | 125      |
| 6        | Motivation .....  | 129      |
| 7        | Synthese und Strukturanalyse.....   | 131      |

---

|       |   |     |
|-------|---|-----|
| 7.1   | Monomersynthese und Reaktivitätsstudien .....       | 131 |
| 7.1.1 | Reaktivität.....                                    | 132 |
| 7.1.2 | Lactonöffnung mittels Aminosäuren.....              | 132 |
| 7.2   | Biopolymersynthese .....                            | 139 |
| 7.2.1 | Charakterisierung des Biopolymers.....              | 139 |
| 7.3   | Polymerisationsoptimierung .....                    | 145 |
| 7.4   | Strukturanalyse des Oligomerengemisches .....       | 147 |
| 7.5   | Anwendungsorientierte Untersuchungen.....           | 155 |
| 7.6   | Weitere Studien zur Polymerisationsoptimierung..... | 158 |
| 7.6.1 | Copolymere .....                                    | 158 |
| 7.6.2 | Dendrimere.....                                     | 161 |
| 7.7   | Monomersynthese über Mono-Acetonid-Schützung.....   | 164 |
| 7.7.1 | Reaktivitätsstudie .....                            | 166 |
| 7.7.2 | Polymersynthese .....                               | 168 |
| 7.7.3 | Hydrolyse-Experiment .....                          | 170 |
| 7.7.4 | NMR-Analyse .....                                   | 171 |
| 7.7.5 | IR-Spektroskopie.....                               | 173 |
| 7.7.6 | Strukturmodell.....                                 | 174 |
| 8     | Zusammenfassung und Ausblick .....                  | 175 |
| 9     | Experimenteller Teil.....                           | 177 |
| 9.1   | Allgemeine Anmerkungen.....                         | 177 |
| 9.2   | Synthese des Glc=Tap-Dipeptids .....                | 181 |
| 9.3   | Synthese vom Fmoc-GPU(OtBu)-OH-Tripeptid .....      | 197 |
| 9.4   | Synthese vom Fmoc-PU(OtBu)G-OH-Tripeptid .....      | 205 |
| 9.5   | Synthese des Fmoc-U(OtBu)-OH .....                  | 213 |
| 9.6   | Festphasensynthese .....                            | 219 |
| 9.7   | Polymerchemie.....                                  | 242 |
| 10    | Literatur.....                                      | 279 |